

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

H01F 1/053

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 99126171.2

[43]公开日 2000年6月28日

[11]公开号 CN 1258082A

[22]申请日 1999.12.15 [21]申请号 99126171.2

[30]优先权

[32]1998.12.15 [33]JP [31]355728/1998

[32]1998.12.15 [33]JP [31]355736/1998

[71]申请人 信越化学工业株式会社

地址 日本东京

[72]发明人 山本健治 多多见贡朗

美浓轮武久

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事
务所

代理人 段承恩

权利要求书 1 页 说明书 9 页 附图页数 4 页

[54]发明名称 稀土/铁/硼基永磁体合金组合物

[57]摘要

公开了一种稀土/铁/硼基永磁体合金组合物,能够由粉末冶金工艺将其制成具有优异的新顽力和剩余磁通密度及良好的磁滞回线矩形比的永磁体。该磁体合金组合物的组成是:(a)28—35wt%的稀土元素,选自钕、镨、镝、铽和钕;(b)0.1—3.6wt%的钴;(c)0.9—1.3wt%的硼;(d)0.05—1.0wt%的铝;(e)0.02—0.25wt%的铜;(f)0.02—0.3wt%的铈或铈;(g)0.03—0.1wt%的碳;(h)0.1—0.8wt%的氧;(i)0.002—0.2wt%的氮;和(j)满足100wt%的余量是铁和不可避免的杂质元素。

ISSN 1000-4274

知识产权出版社出版

权 利 要 求 书

1. 一种稀土/铁/硼基永磁体合金组合物, 其组成是:
 - (a) 28-35wt%的稀土元素, 选自钕、镨、镝、铽和钆;
 - (b) 0.1-3.6wt%的钴;
 - (c) 0.9-1.3wt%的硼;
 - (d) 0.05-1.0wt%的铝;
 - (e) 0.02-0.25wt%的铜;
 - (f) 0.02-0.3wt%的锆或铬;
 - (g) 0.03-0.1wt%的碳;
 - (h) 0.1-0.8wt%的氧;
 - (i) 0.002-0.2wt%的氮; 和
 - (j) 满足 100wt%的余量是铁和不可避免的杂质元素.
2. 根据权利要求 1 的稀土/铁/硼基永磁体合金组合物, 其中, 成分 (f) 是锆, 其含量在 0.03-0.3wt%的范围.
3. 根据权利要求 1 的稀土/铁/硼基永磁体合金组合物, 其中, 成分 (f) 是铬, 其含量在 0.02-0.25wt%的范围.

图 5

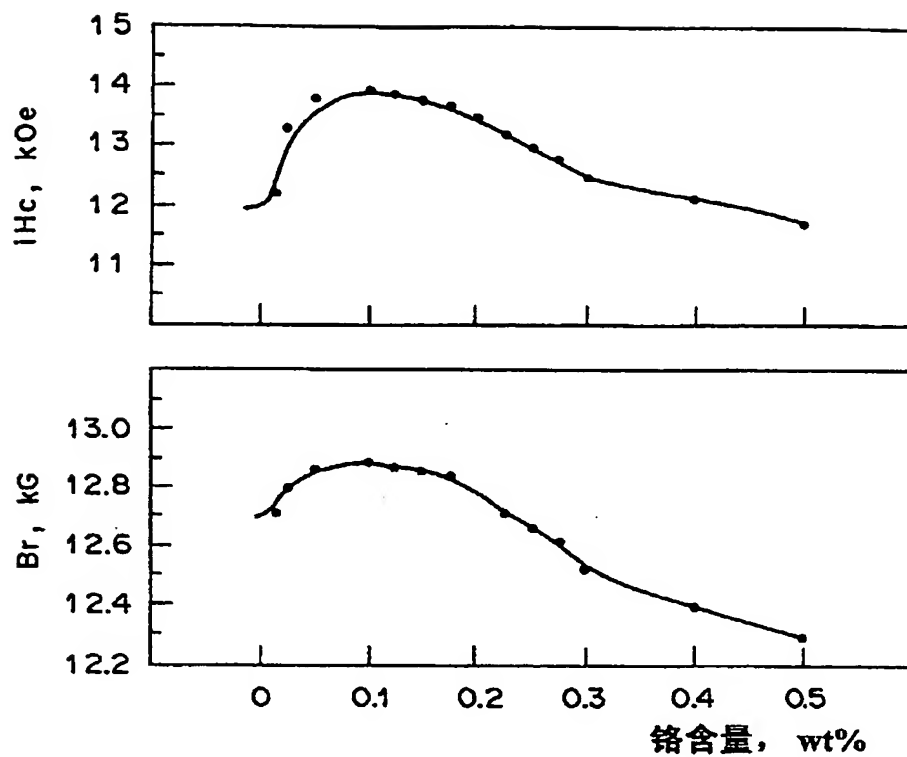


图 6

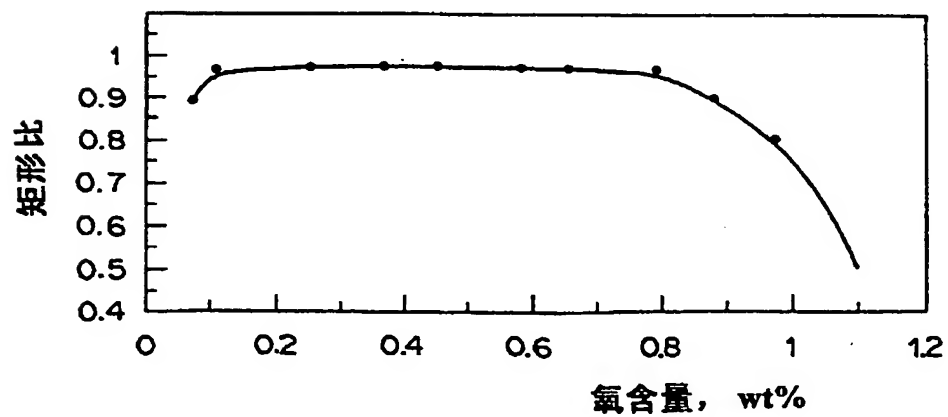


图 3

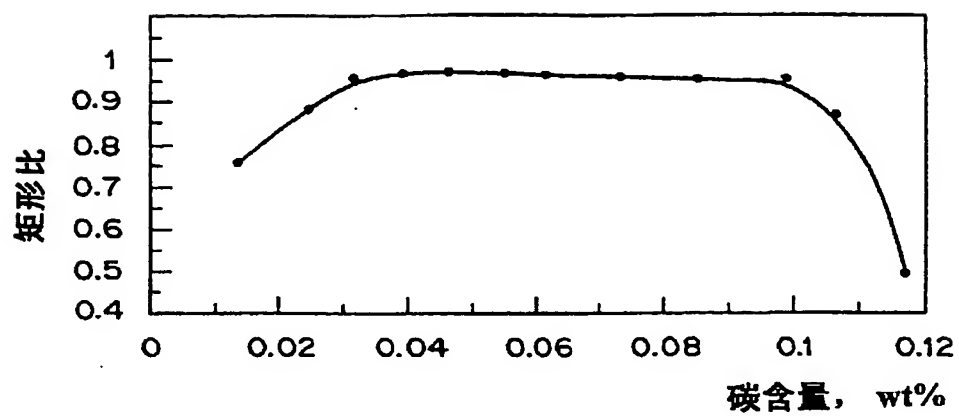
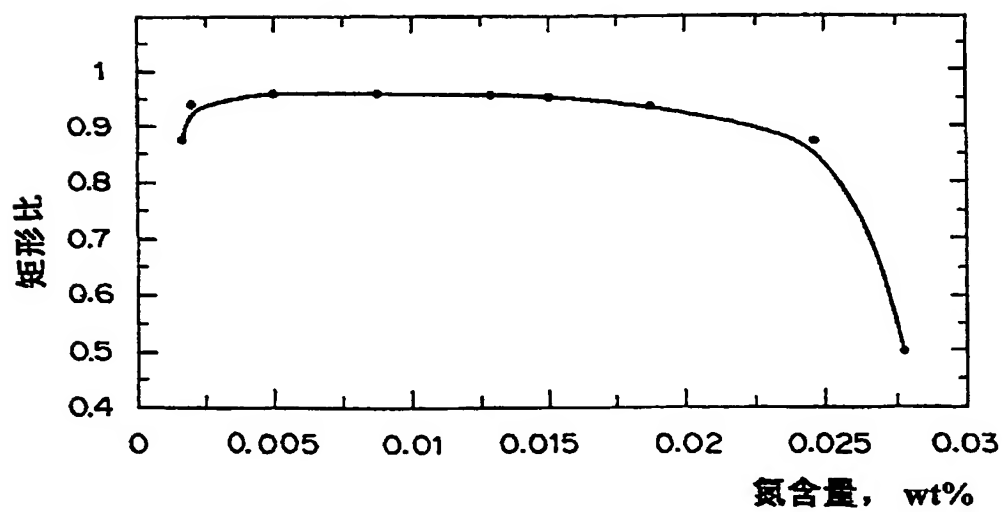


图 4



说明书附图

图 1

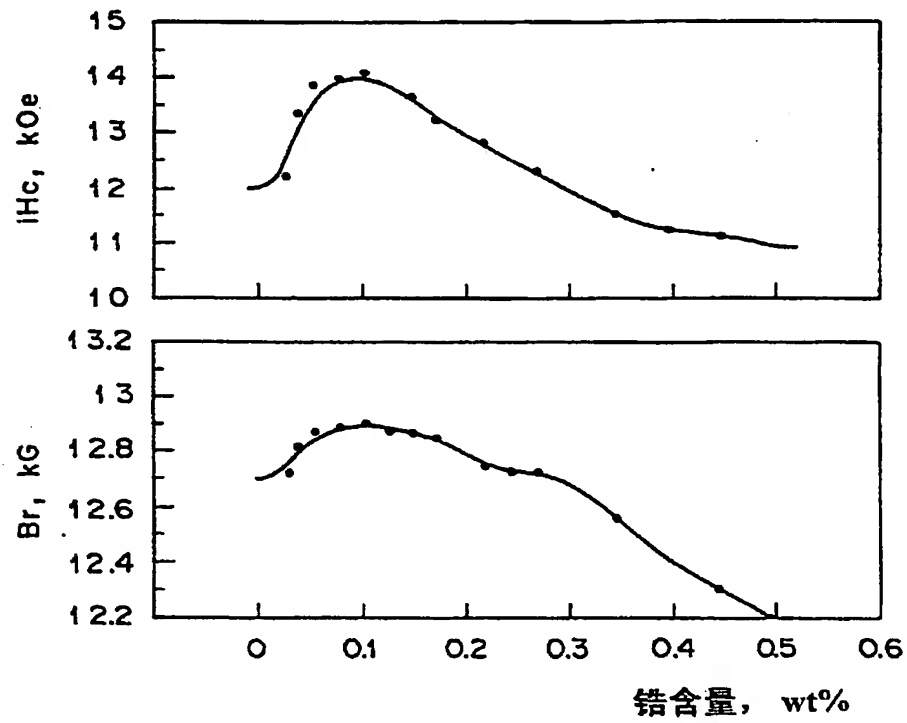
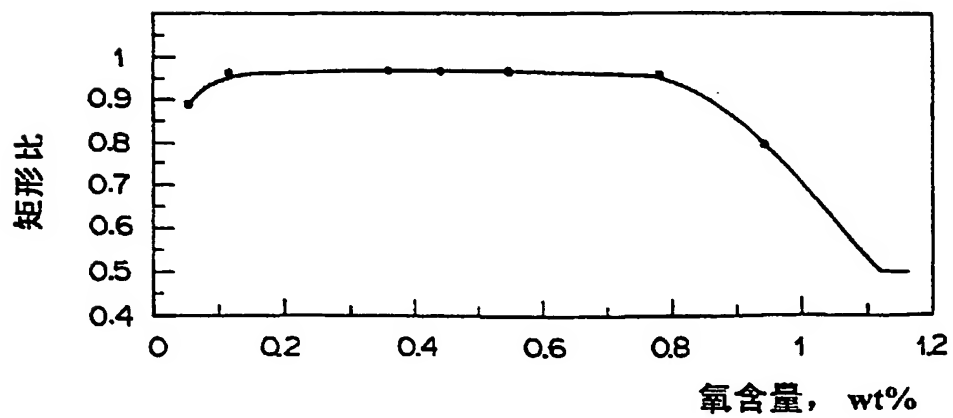


图 2



从图 7 所示结果可知，碳含量低于 0.03wt% 时矩形比降低，估计是由于过烧结，而碳含量超过 0.1wt% 时矩形比也降低，是由于磁体合金粉末的烧结特性差。

实施例 8

按照与实施例 5 相同的方式制备永磁体，使用的合金的组成是，30.5wt% 的钕、1wt% 的镨、2wt% 的钴、1.1wt% 的硼、0.6wt% 的铝、0.1wt% 的铜和 0.1wt% 的铬，余量是铁和痕量的其他杂质元素。磁体含 0.001-0.03wt% 的氮。磁体中碳和氧含量分别是 0.055-0.065wt% 和 0.35-0.45wt%。通过从氮含量变化的起始材料制备磁体合金，从而控制磁体中的氮含量。

磁体的矩形比作为氮含量的函数示于图 8。此曲线表明氮含量低于 0.002wt% 时矩形比降低，估计是由于过烧结，氮含量超过 0.02wt% 时也降低，是由于磁体合金粉末的烧结特性差。

磁体合金中的碳、氧和氮含量分别在 0.035-0.045wt%、0.65-0.75wt%和 0.005-0.01wt%的范围。

对如此制备的永磁体进行矫顽力 iH_c 和剩余磁通密度 Br 的测量，结果分别示于图 5 的上曲线和下曲线，每个曲线均是铬含量的函数。

从这些曲线可知，通过添加含量不超过 0.25wt%的铬，可使磁体的矫顽力增加，而不伴随剩余磁通密度的降低。例如，添加 0.1wt%的铬具有把矫顽力提高 2kOe 和剩余磁通密度提高 0.2kG 的效果。铬添加量超过 0.25wt%时也有利于提高矫顽力，虽然伴随着剩余磁通密度实质性降低。

实施例 6

磁性合金组合物的制备工序和将其处理成为永磁体的工序基本与实施例 5 相同，只是在氧浓度变化的气氛中进行合金铸锭粉碎成微粉末和粉末压制成型为粉坯。如此制备的磁体的组成是，30.5wt%的钕、0.5wt%的钽、1wt%的钴、1.1wt%的硼、0.8wt%的铝、0.1wt%的铜、0.1wt%的铬、0.085-0.0955wt%的碳、0.015-0.020wt%的氮和 0.08-1.10wt%的氧，余量是铁和痕量的其他杂质元素。

对如此制备的永磁体测量磁性能，由此计算磁滞回线的矩形比值，亦即 $(BH)_{\max}/(Br/2)^2$ ，作为氧含量的函数示于图 6。

从图 6 所示结果可知，氧含量低于 0.1wt%时矩形比降低，估计是由于过烧结，而氧含量超过 0.8wt%时矩形比也降低，是由于磁体合金粉末的烧结特性差。

实施例 7

磁性合金组合物的制备工序和将其处理成为永磁体的工序基本与实施例 5 相同。如此制备的磁体组成是，30.5wt%的钕、1.5wt%的锆、2wt%的钴、1.1wt%的硼、0.7wt%的铝、0.1wt%的铜、0.1wt%的铬、0.15-0.25wt%的氧、0.01-0.015wt%的氮和 0.015-0.12wt%的碳，余量是铁和痕量的其他杂质元素。

对如此制备的永磁体测量磁性能，由此计算磁滞回线的矩形比值，亦即 $(BH)_{\max}/(Br/2)^2$ ，作为碳含量的函数示于图 7。

从图 2 所示结果可知, 氧含量低于 0.1wt% 时矩形比降低, 估计是由于过烧结, 而氧含量超过 0.8wt% 时矩形比也降低, 是由于磁体合金粉末的烧结特性差。

实施例 3

磁性合金组合物的制备工序和将其处理成为永磁体的工序基本与实施例 1 相同。如此制备的磁体组成是, 30.5wt% 的钕、1.5wt% 的镨、2wt% 的钴、1.1wt% 的硼、0.7wt% 的铝、0.1wt% 的铜、0.1wt% 的铬、0.01-0.12wt% 的碳、0.65-0.75wt% 的氧和 0.015-0.020wt% 的氮, 余量是铁和痕量的其他杂质元素。

对如此制备的永磁体测量磁性能, 由此计算磁滞回线的矩形比值, 亦即 $(BH)_{\max}/(Br/2)^2$, 作为碳含量的函数示于图 3。

从图 3 所示结果可知, 碳含量低于 0.03wt% 时矩形比降低, 估计是由于过烧结, 而碳含量超过 0.1wt% 时矩形比也降低, 是由于磁体合金粉末的烧结特性差。

实施例 4

由如下组成的合金制备永磁体: 30.5wt% 的钕、1.0wt% 的镨、2wt% 的钴、1.1wt% 的硼、0.6wt% 的铝、0.1wt% 的铜和 0.1wt% 的铬, 余量是铁。磁体含有 0.001-0.03wt% 的氮。磁体中碳和氧含量分别是 0.055-0.065wt% 和 0.35-0.45wt%。通过从氮含量变化的起始材料制备磁体合金, 从而控制磁体中的氮含量。

磁体的矩形比作为氮含量的函数示于图 4。此曲线表明氮含量低于 0.002wt% 时矩形比降低, 估计是由于过烧结, 氮含量超过 0.02wt% 时矩形比也降低, 是由于磁体合金粉末的烧结特性差。

实施例 5

磁性合金组合物的制备工序和将其处理成为永磁体的工序基本与实施例 1 相同, 只是合金的组成是, 30wt% 的钕、1wt% 的镨、3wt% 的钴、1wt% 的硼、0.5wt% 的铝、0.2wt% 的铜, 以铬铁合金形式引入的含量变化但不超过 0.5wt% 的铬, 余量是铁、碳、氧、氮和痕量的其他杂质元素。

是铁，通过氩气气氛下的高频感应加热，在刚玉坩埚中对混合物加热使其一起熔化，随后把该熔体浇铸在水冷铜模中，制成磁体合金铸锭，其具有的化学组成相对于锆含量而变化，铁作为余量以满足 100%。

每种合金铸锭在布朗磨机中破碎成为粗颗粒，在以氩气为喷射气流的喷射磨中把粗颗粒粉碎成细微颗粒，其平均颗粒直径为 $3\mu\text{m}$ ，然后在氩气气氛中使用 V-混合器与作为润滑剂的 0.07wt%硬脂酸混合。在金属模具中对该磁体合金微粉末进行压制成型，压力是 $1.2\text{ 吨}/\text{cm}^2$ ，在垂直于成型压制方向的方向施加 10kOe 的磁场，制成粉坯，在氩气气氛中于 1060°C 进行 2 小时的烧结热处理，随后冷却和再在氩气气氛中于 600°C 进行 1 小时的退火热处理，制成锆含量变化的 R/Fe/B 基永磁体。处理中的材料从合金铸锭的粉碎到烧结的输送总是处于氩气气氛中，以便使磁体中的氧含量保持尽可能的低。

对这些磁体进行化学分析，发现碳、氧和氮的含量分别在 0.085-0.095wt%、0.15-0.25wt%和 0.01-0.015wt%的范围。

如此制备的永磁体进行矫顽力 iH_c 和剩余磁通密度 B_r 的测量，结果分别示于图 1 的上曲线和下曲线，每个曲线均是锆含量的函数。从这些曲线可知，通过添加含量不超过 0.3wt%的锆，可使磁体的矫顽力增加，而不伴随剩余磁通密度的降低。例如，添加 0.1wt%的锆具有把矫顽力提高 2kOe 和剩余磁通密度提高 0.2kG 的效果。另一方面，当锆添加量超过 0.3wt%时，发现矫顽力和剩余磁通密度均有降低。

实施例 2

磁性合金组合物的制备工序和将其处理成为永磁体的工序基本与实施例 1 相同，只是在氧浓度变化的气氛中进行磁性合金铸锭粉碎成微粉末和将该粉末压制成型为粉坯。如此制备的磁体的组成是，30.5wt%的钕、0.5wt%的钐、1wt%的钴、1.1wt%的硼、0.8wt%的铝、0.1wt%的铜、0.1wt%的锆、0.06-1.13wt%的氧、0.035-0.045wt%的碳和 0.005-0.010wt%的氮，余量是铁和痕量的其他杂质元素。

对如此制备的永磁体测量磁性能，由此计算磁滞回线的矩形比值，亦即 $(BH)_{\text{max}} / (B_r/2)^2$ ，作为氧含量的函数示于图 2。

也可以任选地使某些添加元素例如硼、铜和铈或铬预先与例如铁或铝合金化。

不可避免的杂质元素包括除成分(a)之外的稀土元素、镍、锰、硅、钙、镁、硫和磷。这些杂质元素对本发明的磁体合金组合物的性能没有特别不利的影响，只要其总含量不超过例如约0.2wt%即可。

可以按照传统的粉末冶金方法把本发明的 R/Fe/B 基磁体合金组合物加工成永磁体。这样，首先采用颚式破碎机或布朗磨机把合金破碎成粗颗粒，然后采用球磨机或碾磨机在有机溶剂中进行湿法粉碎，或者采用以氮气为喷射气体的喷射磨进行干法粉碎，把粗颗粒粉碎成平均颗粒直径为 1-10 μ m 的微粒。通过在约 10kOe 的磁场中压制成型，在约 1-2 吨/cm² 的压力下，使颗粒相对于其易磁化轴取向，把磁体合金微粉末成型为粉坯。粉坯作为生坯在真空中或者在惰性气体气氛中，于 1000-1200℃ 的温度进行 1-2 小时的烧结热处理，随后在低于烧结温度的温度例如 600℃ 下退火(aging)，制成永磁体块。

通过在磁性合金铸锭的细粉碎处理过程中调节气氛中的氧浓度，或者在含微量体积氧的气流下在烧结热处理中进行排气，可以控制磁体中的氧含量。通过使用氮气含量可控的起始材料用于磁体合金，或者在含微量体积氮的气流下在烧结热处理中进行排气，可以控制磁体中的氮含量。通过由可高可低的不同碳含量的起始基本材料制备磁性合金铸锭，可以控制磁体中的碳含量。

由这种烧结块状磁体，通过机械加工成磁体片并且进行表面处理，可以获得 R/Fe/B 基永磁体的最终产品。

以下，通过实施例可以更加具体地了解本发明，但是对本发明的范围并无任何限制。

实施例 1

用于制备磁体合金组合物的基本材料，包括钕金属、镨金属、电解铁、钴金属、铁硼合金、铝金属、铜金属和铈铁合金。采用这些基本材料的混合物，重量比例如下，30wt%的钕，1wt%的镨，3wt%的钴，1wt%的硼，0.5wt%的铝，0.2wt%的铜和上限为 0.5wt%含量变化的铈，余量

本发明磁体合金组合物中的成分(f)是锆或铬,这两种元素也可以组合地含有。在本发明磁体合金组合物中与铜组合地添加这两种元素,对极大提高由该合金制备的磁体矫顽力极为有效。本发明磁体合金组合物中的锆和/或铬的含量在0.02-0.3wt%的范围。但是,当成分(f)是锆时,成分(f)的含量最好是至少0.03%,当成分(f)是铬时,不应超过0.25wt%。当成分(f)含量过低时,当然难以获得对磁体矫顽力的期望改善,当其含量过高时,导致磁体的剩余磁通密度极大地下降。

为了保证由磁体合金组合物制备的磁体的磁滞回线具有良好的矩形比,除了上述各种元素之外,把碳、氧和氮的含量每一种均控制在特定范围内是必不可少的。

因此,作为成分(g)的碳含量控制在0.03-0.1wt%的范围。当碳含量过低时,磁体合金除了矩形比降低之外,还易于在磁体的粉末冶金制备中产生过烧结。当碳含量过高时,合金的烧结特性和磁体的矩形比受到不利的影响。

作为成分(h)的氧含量控制在0.1-0.8wt%的范围。氧含量过低或过高时产生的不利影响与过低或过高的碳含量产生的影响类似。

作为成分(i)的氮含量控制在0.002-0.02wt%的范围,氮含量过低或过高时产生的不利影响与过低或过高的碳含量产生的影响类似。

虽然以上对本发明磁体合金组合物中的各种成分元素(a)-(i)及其含量做了说明,但是本发明的R/Fe/B基磁体中的主要构成元素是作为成分(j)的铁。成分(j)除了铁之外还包括带入合金组成中的不可避免的各种杂质元素,每种均是痕量但是不可控制的,在起始材料中和合金制备过程中引入,在确定了成分(a)-(i)的各自含量之后用成分(j)的含量补充到100wt%。

本发明的R/Fe/B基永磁体合金组合物可以按照一般的钕基磁体合金组合物的制备工序来制备。亦即,采用每种特定含量的各个成分元素,同时采用如下方法,即通过在例如氢气的惰性气体气氛下的高频感应加热一起熔融,随后把合金熔体在模具中铸造,制成合金铸锭。

图 8 是实施例 8 制备的磁体的矩形比与磁体合金组成中的氮含量的函数曲线。

具有上述具体化学组成的本发明的 R/Fe/B 基磁体合金组合物提供一种高性能永磁体，其呈现得以显著改善的矫顽力和剩余磁通密度，同时磁滞回线具有优异的矩形比。

作为成分 (a) 的稀土元素，是本发明 R/Fe/B 基磁体合金组成中的主要成分元素，选自钕、镨、镝、铽和钆。这些稀土元素可以单一地或者两种或更多种组合地包含于本发明的磁体合金组合物中。合金组成中作为成分 (a) 的稀土元素的含量或者重量百分比是在 28-35wt%。当成分 (a) 的含量过低时，期望对磁体矫顽力的提高很难实现，而当其含量过高时，导致磁体的剩余磁通密度极大地降低。

作为成分 (b) 的钴，可以说是铁的置换元素，因为已知用钴部分置换铁具有提高磁体居里点的作用。钴含量在 0.1-3.6wt% 的范围。当钴含量过低时，难以获得对磁体居里点的期望改善，而钴含量增加超过上限时居里点不能获得进一步的提高，反而由于钴相当昂贵而造成经济上的缺点。

作为成分 (c) 的硼也是 R/Fe/B 基磁体的主要成分之一，其含量在 0.9-1.3wt% 的范围。当硼含量过低时，磁体的矫顽力发生很大的下降，而当其含量过高时，剩余磁通密度下降很大。

本发明合金组合物中作为成分 (d) 的铝具有提高磁体矫顽力的作用。由于铝是相当廉价的金属材料，这样可以在基本不增加材料成本的条件下获得所述改善效果。合金组成中的铝含量在 0.05-1.0wt% 的范围。当其含量过低时，当然很难获得上述对磁体矫顽力的有利作用，而当其含量过高时，剩余磁通密度发生很大下降。

如前所述，本发明永磁体合金组合物中作为成分 (e) 的铜，对由所述合金组合物制备的 R/Fe/B 基永磁体具有显著提高磁性能的作用。该合金组成中的铜含量在 0.02-0.25wt% 的范围。当铜含量过低时，当然难以产生对磁体矫顽力的期望的有利作用，而当铜含量过高时，导致磁体的剩余磁通密度很大下降。

因此，本发明的目的在于提供一种新型 R/Fe/B 基永磁体合金组合物，这是通过向基本的 R/Fe/B 基磁体合金组合物添加独特的添加元素获得的，从而呈现优异的矫顽力和剩余磁通密度。

于是，本发明提供一种稀土/铁/硼基永磁体合金组合物，其组成是：

(a) 28-35wt%(wt%指重量%)的稀土元素，选自钕、镨、镝、铽和钆；

(b) 0.1-3.6wt%的钴；

(c) 0.9-1.3wt%的硼；

(d) 0.05-1.0wt%的铝；

(e) 0.02-0.25wt%的铜；

(f) 0.02-0.3wt%的锆或铬；

(g) 0.03-0.1wt%的碳；

(h) 0.1-0.8wt%的氧；

(i) 0.002-0.2wt%的氮；和

(j) 满足 100wt%的余量是铁和不可避免的杂质元素。

图 1 是实施例 1 制备的磁体的矫顽力（上方）和剩余磁通密度（下方）与磁体合金组成中的锆含量的函数曲线。

图 2 是实施例 2 制备的磁体的矩形比与磁体合金组成中的氧含量的函数曲线。

图 3 是实施例 3 制备的磁体的矩形比与磁体合金组成中的碳含量的函数曲线。

图 4 是实施例 4 制备的磁体的矩形比与磁体合金组成中的氮含量的函数曲线。

图 5 是实施例 5 制备的磁体的矫顽力（上方）和剩余磁通密度（下方）与磁体合金组成中的铬含量的函数曲线。

图 6 是实施例 6 制备的磁体的矩形比与磁体合金组成中的氧含量的函数曲线。

图 7 是实施例 7 制备的磁体的矩形比与磁体合金组成中的碳含量的函数曲线。

说明书

稀土/铁/硼基永磁体合金组合物

本发明涉及能够制造磁性能得以极大改善的永磁体的新型稀土/铁/硼基永磁体合金组合物。

众所周知，近年来对稀土基永磁体的需求快速增长，这是因为其极为优异的磁性能可使装配有永磁体的电气和电子设备实现小型的设计，以及通过使用这种高性能永磁体可获得相当的商业利益。为了进一步增加这些优点，目前要求更加提高稀土基永磁体的磁性能。在各种稀土基永磁体之中，稀土/铁/硼基磁体，以下称为 R/Fe/B 基磁体，或者更具体地说，钕/铁/硼基磁体与早期开发的钐/钴基磁体相比，在降低材料成本方面引人注目，因为作为主要稀土元素构成的钕在自然界要比钐富足得多，除了磁性能远好于钐/钴基磁体之外，还节省了昂贵的钴。

迄今为止，针对提高 R/Fe/B 基磁体的磁性能的目的，已经提出了很多的建议和尝试。例如，日本专利公开 59-64733 和 59-132104 以获得稳定的磁体矫顽力为目的，提出的 R/Fe/B 基磁体合金组合物具有钛、镍、铋、钒及其它元素的混合物作为添加元素。日本专利公开 1-219143 提出在 R/Fe/B 基磁体合金中添加 0.02-0.5at% 的铜，以便提高磁体的磁性能，同时由于磁体进行热处理的温度范围的容限得以扩宽，因而磁体产品的生产率提高。另外，日本专利公开 1-219143 报导了通过向磁体合金添加 0.2-0.5at% 的铬，而提高了 R/Fe/B 基磁体的耐蚀性。

从上述掺铜的 R/Fe/B 基磁体合金出发，本发明人为通过添加各种其它添加元素来进一步提高磁体的磁性能，进行了深入的研究。但是，在此方向的尝试并不非常有效，因为通过添加大多数其它添加元素获得的磁体矫顽力的改善，同时伴随着剩余磁通密度的降低，实际上抵消了矫顽力的改善。

图 7

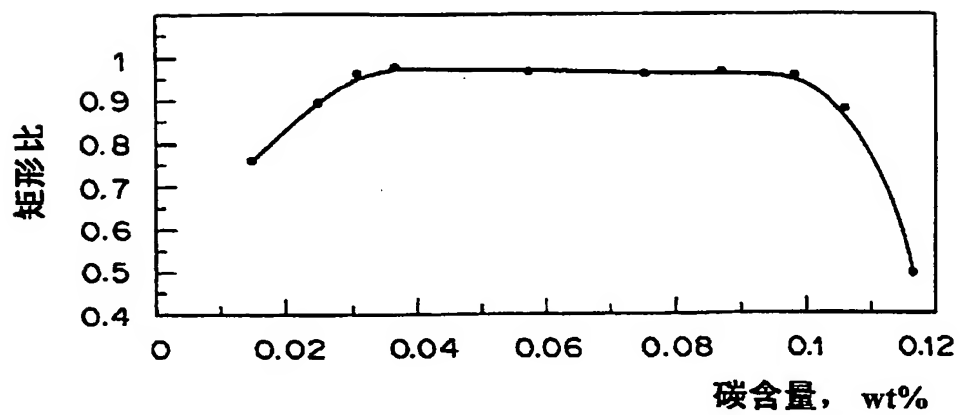
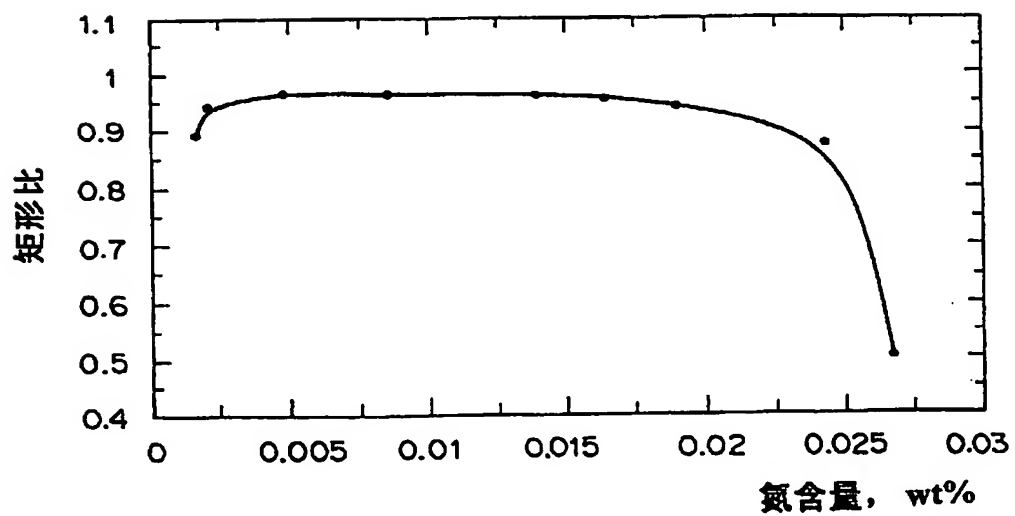


图 8



THIS PAGE BLANK (USPTO)